

PAT-NO: JP403075358A
DOCUMENT- JP 03075358 A
IDENTIFIER:

TITLE: FORMATION OF THIN FILM OF FLUORIDE OR ITS MIXTURE BY
USING PLASMA ELECTRON BEAM

PUBN-DATE: March 29, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKU, AKIHIKO	
MIZOROGI, KOJI	
ARAI, KOJIROU	
TOKORO, YASUO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ARUBATSUKU SEIMAKU KKN/A	

APPL-NO: JP01210158

APPL-DATE: August 16, 1989

INT-CL (IPC): C23C014/30

US-CL-CURRENT: 427/569

ABSTRACT:

PURPOSE: To compensate F deficiency in a thin fluoride film on a substrate and to form an optical fluoride film minimal in light absorptivity by discharging a fluorocarbon-type reactant gas toward a plasma electron beam so that it can be irradiated with the beam at the time of forming a thin film of fluoride on a substrate by an ion plating method.

CONSTITUTION: The inside of a vacuum tank 1 is evacuated through an exhaust hole 2, and a fluoride 6, such as MgF₂, CeF₃, and CaF₂, in a crucible 5 made of refractory metal, such as Ta, W, and Mo, attached to the inside of a water-cooled Cu hearth 7 is irradiated with a plasma electron beam 15a from a plasma electron evaporation source consisting of a hollow cathode electron gun 8, a Ta hollow cathode 9, and an auxiliary anode 19 to undergo heating and evaporation, by which a transparent optical film of the above fluoride is formed on an oppositely disposed substrate 4 made of glass, etc. Since a part of the fluoride is decomposed at high temp.

and the deficiency of F in the fluoride film on the substrate 4 is brought about, and as a result, light absorptivity is increased, a fluorocarbon-type reactant gas, CF₄26, is discharged via a discharge opening 25 so that it reaches the plasma electron beam 15a and a part of CF₄26 is dissociated into radical F and allowed to react with the fluoride film on the substrate to compensate F deficiency, by which the thin fluoride film having superior light transmissivity can be stably formed.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-75358

⑮ Int. Cl.⁵

C 23 C 14/30

識別記号

庁内整理番号

8520-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)3月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 プラズマ電子ビームを用いた弗化物或はその混合物の薄膜の形成方法

⑯ 特 願 平1-210158

⑰ 出 願 平1(1989)8月16日

⑱ 発 明 者 恵 昭 彦 埼玉県秩父市大字寺尾2132-14
⑱ 発 明 者 溝 呂 木 広 次 神奈川県海老名市国分3908
⑱ 発 明 者 新 井 鼓 次 郎 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬3549
⑱ 発 明 者 所 康 生 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬6474-3
⑲ 出 願 人 アルバック成膜株式会社 埼玉県秩父市大字寺尾2804番地
⑳ 代 理 人 弁理士 北村 欣一 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

プラズマ電子ビームを用いた弗化物或はその混合物の薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. ホローカソード電子銃からのプラズマ電子ビームを、真空室内の基板と対向して設けたハース或は容器内の被加熱材料に照射してこれを加熱蒸発させることにより該基板に薄膜を形成する方法に於て、該被加熱材料を弗化物或はその混合物とし、該真空室に設けた反応ガス吐出口からフロン系ガスを該プラズマ電子ビームで一部が照射されるように吐出させて該基板に弗化物或はその混合物の薄膜を形成することを特徴とするプラズマ電子ビームを用いた弗化物或はその混合物の薄膜の形成方法。

2. 前記弗化物が MgF_2 、 CeF_3 、 CaF_2 、 PbF_2 或はこれらの混合物である請求項1に記載のプラズマ電子ビームを用いた弗化物或はその混合物の薄膜の形成方法。

3. 前記フロン系ガスが CF_4 である請求項1に記載のプラズマ電子ビームを用いた弗化物或はその混合物の薄膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマ電子ビームを用いて弗化物特に誘電体の弗化物或はその混合物の薄膜を真空蒸着或はイオンプレーティングにより形成する方法に関する。

(従来の技術)

従来、誘電体の光学膜を形成するための装置として、第1図示のように誘電体を直接蒸着させる形式のものが知られており、これに於ては、真空室a内にArガスが供給されるホローカソード電子銃bとTa中空陰極cを設けると共に、この陰極cをほぼ取囲むW、Ta、Moなどの高融点金属を使用した補助陽極qを備えたプラズマ電子ビーム蒸発源を設け、該真空室a内のハースe₁或は容器e₂内の被加熱材料dにプラズマ電子ビームj₁を照射し、加熱して該被加熱材料dを

蒸発させ、基板 g に薄膜を形成している。同図に於て、 k はシャッター、 l は真空排気口、 m は基板バイアス用直流電源、 e_1 は水冷銅ハースである。

形成しようとする誘電体の光学膜が酸化物であって、プラズマ電子ビーム j_1 の照射によって被加熱材料 d である酸化物が分解したりして基板 g に形成される薄膜中に酸素が不足し、光吸収性の膜が形成されてしまう場合、真空室 a に設けた反応ガス吐出口 u から基板 g に向けて O_2 ガス w を吐出し乍ら酸化物の被加熱材料 d を蒸発させ、光吸収の小さい膜を形成している。

また、 HgF_2 、 CeF_3 、 CaF_2 などの弗化物の光学膜を形成する場合は、これら弗化物の被加熱材料 d を使用し、第1図示の装置で反応ガスを使用せずにプラズマ電子ビーム j_1 をこれら被加熱材料 d に照射して加熱蒸発させ、基板 g にこれら弗化物の膜を蒸着している。

第1図示のイオンプレーティング装置の作動を説明すると、ホローカソード電子銃 b の放電

は、直流電源 h 及び高周波発生装置 i からの通電によって開始され、プラズマ電子ビーム j_1 、 j_2 が Ta 中空陰極 c の開口部から発生し、プラズマ電子ビーム j_1 は水冷銅ハース e_1 内の W 、 Ta 、 Mo 等で作成された容器 e_2 の中に入れられた例えば弗化物の被加熱材料 d を照射する。補助陽極 q は、プラズマ電子ビームの発生と維持を有効に行なうために設けられており、該補助陽極 q への過電流防止の目的で設けられる抵抗 r (通常 0Ω でよい) を介して水冷銅ハース e_1 及び直流電源 h の陽極端子に接続される。

被加熱材料 d の温度が上昇して抵抗値が下がってくると、プラズマ電子ビーム j_2 は小さくなり、ハース e_1 へのプラズマ電子ビーム j_1 が大きくなるようになる。

ホローカソード電子銃 b の作動開始時の真空室 a 内の圧力は 10^{-3} Torr 以下で、ホローカソード電子銃 b に導入する Ar ガスの流量は $200 \sim 300$ SCCM である。被加熱材料 d の温度が上昇してきたら、 Ar ガス流量を $50 \sim 150$ SCCM にしぼり、

圧力を $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr とし、電圧を $35 \sim 40$ V、電力を 3.5 KW ~ 10 KW に保ち、被加熱材料 d の安定した蒸発を行なう。

イオンプレーティングを行なう場合は、基板ホルダ f と基板 g を電氣的に浮かすか直流電源 m によって基板ホルダ f に $0 \sim$ 数百 V の負電圧を与えるようにする。

被加熱材料 d が安定に蒸発するようになったら、シャッター k を開けて蒸発流 n を基板 g に当て、蒸着を開始し、基板 g 上の膜厚が所定の厚さに達したらシャッター k を閉じる。蒸着中の基板 g 上の膜厚及び堆積速度は、光電測光式膜厚モニターによって、ある波長 (例えば 550 nm) における透過率の変化をレコーダーに記録することによって測定される。

酸化物を蒸着する場合、必要に応じて反応ガス吐出口 u から O_2 ガスを吐出させて基板 g への O_2 反応ガス流 w を発生させる。

(発明が解決しようとする課題)

HgF_2 、 CeF_3 、 CaF_2 などの弗化物を被加熱材料

として使用し、これにプラズマ電子ビームを照射して基板上に弗化物の光学膜を形成すると、光吸収性の膜が形成され、その堆積速度が大きい程光吸収率が大きくなる傾向がある。これは弗化物がプラズマ電子ビームの照射によって高温に加熱され、弗化物が分解するなどの原因によって基板上の蒸着膜に弗素 F の欠損を生ずるためと考えられる。

従来、酸化物蒸着膜の酸素の欠損に対しては、真空室内或は基板上に酸素を供給し乍ら蒸着を行ない、蒸着膜の酸素欠損を補なうことが行なわれているので、弗化物の弗素欠損を補なうため、反応ガスとして F_2 ガスを使用することが考えられるが、 F_2 ガスは反応性が強く毒性を有するので危険であり、取扱いが面倒なため、弗化物の蒸着の際に反応ガスは使用されていない。ホローカソードプラズマ電子ビーム蒸発源はイオン化効率が高いので、弗化物のイオンプレーティングにも適しており、ある程度光吸収率の小さい光学膜を得るために、該蒸発源への投入

電力を下げ、蒸発速度を小さくし、堆積速度を小さくすることも試みられたが、十分な効果を上げることは出来なかった。

本発明は、危険な反応ガスを使用せず、しかも十分な蒸着速度で光吸収率の小さい弗化物の光学膜を形成する方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明では、ホローカソード電子銃からのプラズマ電子ビームを、真空室内の基板と対向して設けたハース或は容器内の被加熱材料に照射してこれを加熱蒸発させることにより該基板に薄膜を形成する方法に於て、該被加熱材料を弗化物或はその混合物とし、該真空室に設けた反応ガス吐出口からフロン系ガスを該プラズマ電子ビームで一部が照射されるように吐出させて該基板に弗化物或はその混合物の薄膜を形成することにより、前記目的を達成するようにした。

(作 用)

被加熱材料である弗化物を容器に収め、ホロ

ウして設けた、Ta、W、Mo等の高融点金属製の耐熱導電性容器で、該容器(5)内には被加熱材料(6)が収容され、該容器(5)は更に水冷銅ハース(7)に嵌入或は載置される。

また、(8)はホローカソード電子銃、(9)はTa中空陰極、(10)はホローカソード電子銃(8)と水冷銅ハース(7)とを接続する電気回路に設けた直流電源、(11)は高周波発生装置、(12)(13)は高周波バイパス用コンデンサーを示し、該高周波発生装置(11)及び該コンデンサー(12)(13)は直流電源(10)と並列に設けられる。(14)は基板バイアス用直流電源、(15)は蒸発源シャッター、(16)はTa中空陰極(9)の周囲に設けられた補助陽極で、該補助陽極(16)は過電流防止用抵抗(17)(通常抵抗ゼロ)を介して直流電源(10)の+端子に接続される。尚、基板バイアス用直流電源(14)は、基板(4)を電氣的に浮かす方式のイオンブレーティングを行なうときには省略される。

以上の構成は、第1図示の従来のイオンブレーティング装置と同様であり、ホローカソード

電子銃からのプラズマ電子ビームを該被加熱材料に照射してこれを蒸発させると共にフロン系の反応ガスを反応ガス吐出口から吐出させる。フロン系の吐出ガスの一部が該プラズマ電子ビームにより照射されると、該フロン系ガスの一部は電子衝突等によって解離し、Fラジカル、F⁻イオン、F原子などを発生し、更にこれらが基板に到達して基板上形成中の弗化物蒸着膜と反応し、膜中の弗素の欠損を補なうようになり、光吸収率の小さい弗化物光学膜が形成される。

(実施例)

本発明の実施例を図面に基づき説明すると、第2図はイオンブレーティング装置に適用した例を示し、同図に於て符号(1)は真空排気口(2)を備えた真空室、(3)は該真空室(1)内の上方に設けた基板ホルダ、(4)は該基板ホルダ(3)の下面に取付けたシリコンウエハ、ガラス板、金属、プラスチック等のイオンブレーティング処理が施される基板、(5)は該真空室(1)の下方に基板(4)と対

電子銃(8)にArガスを供給し、直流電源(10)及び高周波発生装置(11)を作動させると該電子銃(8)の放電が開始され、Ta中空陰極(9)からプラズマ電子ビーム(15a)及び(15b)が出射し、容器(5)内に用意した弗化物或はその混合物の被加熱材料(6)が加熱蒸発してその上方の基板(4)に弗化物或はその混合物の薄膜が形成されることも従来のものと変わりが無いが、該弗化物の薄膜は前記したように弗素欠損により光吸収率が大きくなる不都合があるので、本発明に於ては、真空室(1)にフロン系ガスの反応ガス流(18)をプラズマ電子ビーム(15a)に達するように吐出する反応ガスの吐出口(19)を設け、該反応ガスの一部をFラジカル、F⁻イオン、F原子にプラズマ電子ビームにより解離し、これらFラジカル等が基板(4)上に形成中の弗化物薄膜と反応してその弗素欠損を補なうようにした。

第1図示の従来例のものでは、吐出口は基板に向けて反応ガスを吐出するので反応ガスがプラズマ電子ビームの照射を受ける割合が非常に

小さく、フロン系ガスを使用して弗素欠損を補なうことが出来ないが、本発明の場合は吐出口からプラズマ電子ビームに向けてフロン系の反応ガスを吐出するので、取扱いの容易なフロン系ガスにより薄膜の弗素欠損を補なうことが出来る。

尚、ハース(7)又は容器(5)の上面から測って、200~300mm離れた位置にTa中空陰極(9)の先端を位置させ、420~500mm離れた上方に基板(4)が設けられる。

本発明の作用を第2図示の装置を使用して実施した場合につき説明すると、まず真空室(1)の圧力を 10^{-3} Torr台に排気し、シャッター(10)を閉じた状態で容器(5)内の弗化物或はその混合物の被加熱材料(6)の予備加熱、脱ガスを行なう。この場合、Arガスをホローカソード電子銃(8)に流量約200~300SCCM供給し、直流電源(11)及び高周波電源(12)によって放電を発生させ、プラズマ電子ビーム(15a)で被加熱材料(6)を予備加熱する。放電が安定化したら、電流値を100A~250A

の範囲に設定し、Arガス流量を50~150 SCCMに設定し、真空室(1)内の圧力を 10^{-4} ~ 10^{-3} Torrとする。このとき電圧は35~40V、電力は3.5~10KWに保たれ、被加熱材料(6)の蒸発が行なわれる。蒸着に先立ってフロン系反応ガスをマスフローコントローラーを経由して10~50SCCMの流量で吐出口(4)からプラズマ電子ビーム(15a)に向けて吐出させる。基板ホルダ(3)には透明なガラス基板、ポリエステルフィルム、金属箔などの基板(4)を装着し、基板ホルダ(3)及び基板(4)を電氣的に浮かすか或は0~500Vの電位を与える。そしてシャッター(10)を開くと基板(4)にイオンブレーティングによる薄膜が形成される。この薄膜の厚さが所定の厚さに達するとシャッター(10)が閉じられ、成膜が終了する。基板ホルダ(3)に通電する場合には0~1Aの電流が流れる。真空室(1)内の圧力は 3×10^{-4} ~ 1×10^{-3} Torr、基板(4)の温度は20℃~80℃である。

尚、蒸着或はイオンブレーティング中の基板(4)上の膜厚及び堆積速度は、光電測光式膜厚モ

ニターによって、波長550nmにおける光透過率の変化をレコーダーに記録することによって測定した。

上記のイオンブレーティング方法により透明の基板に形成した弗化物の薄膜の光吸収性を確認するために、該薄膜の形成終了後、分光光度計によって波長200~800nmの波長範囲で該薄膜の分光反射率及び分光透過率の測定を行ない、その結果を解析することにより該薄膜の光学定数及び膜厚を求め、更に膜厚dを1000nmとして波長、400、550、700nmにおける $e^{-\alpha d}$ の値を%で算出した。 $e^{-\alpha d}$ の値は光無吸収透過率に対する吸収膜透過率の比であり、 α は $4\pi k/\lambda$ (λ は波長)で表わされ、前記%が大きい程光吸収率が小さくなる。

本発明の方法により被加熱材料及び反応ガスの種類の変えて作成した薄膜の光学定数及び膜厚は、別表の実施例(1)~(7)に示す如くであり、前記蒸着過程でプラズマ電子ビームに向けて吐出されたフロン系反応ガス流(15)は、プラズマ電

子ビーム(15a)の照射を受けてFラジカル、F⁻イオン、F原子などを発生し、これらが基板に到達して基板(4)上に形成中の弗化物膜と反応し、弗素の欠損を補ない、従来のものよりも消費係数kの小さい即ち光吸収率の小さい弗化物光学膜を得ることが出来る。尚、別表中の従来例(1)~(3)は、比較のために第1図示の従来法により反応ガスを使用せずに作成した従来の弗化物膜の諸数値である。

実施例	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	従来例(1)	従来例(2)	従来例(3)
蒸着物質	MgF ₂	MgF ₂	CeF ₃	CaF ₂	CaF ₂	MgF ₂	MgF ₂	MgF ₂	CeF ₃	CaF ₂
投入電力 (kW)	5.2	5.5	8.0	5.8	5.7	5.8	6.0	4 ~ 7	~ 4	4.5 ~ 8.5
反応ガス	CF ₄	CF ₄	CF ₄	CF ₄	CF ₄	CCl ₂ F ₂	CCl ₂ F ₂	—	—	—
反応ガス流量 (SCCH)	20	25	25	45	30	30	25	—	—	—
堆積速度 (nm/min)	150	80	80	50	60	74	125	50 ~ 200	70 ~ 80	50 ~ 180
膜厚 (nm)	1970	1750	1235	1720	1660	650	840	700 ~ 3000	1100 ~ 1200	500 ~ 2800
光学定数 n-ik 波長 (nm)										
400 { n k	1.37 5.8 × 10 ⁻⁴	1.37 8.0 × 10 ⁻⁴	1.60 1.5 × 10 ⁻³	~1.4 8 × 10 ⁻³	~1.4 7 × 10 ⁻³	1.34 5 × 10 ⁻³	1.38 8 × 10 ⁻³	1.38 8 × 10 ⁻³ ~ 1.5 × 10 ⁻³	1.82 1.5 × 10 ⁻³	~1.4 4 × 10 ⁻³ ~ 2 × 10 ⁻¹
550 { n k	1.37 6.8 × 10 ⁻⁴	1.37 8.2 × 10 ⁻⁴	1.60 8.5 × 10 ⁻⁴	~1.4 5 × 10 ⁻³	~1.4 8 × 10 ⁻³	1.35 3 × 10 ⁻³	1.39 1.5 × 10 ⁻³	1.35 3 × 10 ⁻³ ~ 7 × 10 ⁻³	1.60 8.0 × 10 ⁻⁴	~1.4 4 × 10 ⁻³ ~ 1 × 10 ⁻¹
700 { n k	1.37 1.8 × 10 ⁻³	1.37 1.6 × 10 ⁻³	1.59 2.0 × 10 ⁻³	~1.4 1.5 × 10 ⁻³	~1.4 8 × 10 ⁻³	1.36 5 × 10 ⁻³	1.39 8 × 10 ⁻³	1.37 5 × 10 ⁻³ ~ 7 × 10 ⁻³	1.59 2.5 × 10 ⁻³	~1.4 4 × 10 ⁻³ ~ 5 × 10 ⁻³
膜厚 d を 1000 nm としたときの e ⁻ の値 (%) 波長 (nm)										
400	98.2	98.1	95.4	82.8	80.2	85.5	91.0	82.8 ~ 82.4	95.4	28.4 ~ 0.187
550	98.5	98.6	99.2	89.2	89.3	98.4	98.6	98.4 ~ 85.2	98.6	40.1 ~ 0.102
700	98.8	97.2	98.5	97.3	94.8	91.4	94.8	91.4 ~ 88.2	95.6	48.8 ~ 40.8

尚、上記実施例では、被加熱材料(6)として、MgF₂、CeF₃、CaF₂を単独で用いたが、この他にBIF₃、5NaF・3AlF₃、Na₃AlF₆、LaF₃、PbF₂、LiF、NdF₃、NaF、ThF₄などの弗化物を用いてもよく、また2種類以上の弗化物の混合物を一つの容器(5)内に収めて蒸着を行なってもよい。

また、上記実施例では、一つの蒸発源のみを作動させたが、互に異なる被加熱材料を収めた二つ以上の蒸発源を同時に作動させて同時蒸着を行なってもよい。

また、反応ガスとしては、上記実施例ではCF₄、CCl₂F₂、CCl₂F₂を単独で用いたが、この他にC₂F₆、C₃F₈、CHF₃などのフロン系ガスを用いてもよく、2種以上のフロン系ガスの混合ガスを一つの吐出口(4)から吐出し或は二つ以上の吐出口から同時に2種以上のフロン系ガスを吐出するようにしてもよい。

更に、上記実施例では被加熱材料の加熱用のプラズマ電子ビーム(15a)に向けて反応ガスを吐出したが、加熱用のプラズマ電子ビームの他

に反応ガス解離用のプラズマ電子ビームを別個に設け、これに向けて反応ガスを吐出させるようにしてもよい。

更に、上記実施例では被加熱材料(6)を容器(5)に充填したが、水冷銅ハース(7)に直接充填してもよい。

(発明の効果)

以上のように本発明では弗化物の蒸着或はイオンブレーティングに際して、フロン系反応ガスをプラズマ電子ビームに向けて吐出し、該反応ガスをプラズマ電子ビームで照射するようにしたので、該反応ガスが解離してフラジカル、F⁻イオン、F原子などを発生し、これらが基板上に形成中の弗化物膜と反応して膜中の弗素欠損を補ない、光吸収率が小さい弗化物光学膜の作成を効率良くしかも安全に行なうことが出来る等の効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図はプラズマ電子ビームを用いた従来のイオンブレーティング方法の説明図、第2図は

本発明の実施例の説明図である。

- | | |
|-----------------|------------------|
| (1) … 真空室 | (4) … 基板 |
| (5) … 容器 | (7) … 水冷銅ハース |
| (6) … 被加熱材料 | (8) … ホローカソード電子銃 |
| (9) … プラズマ電子ビーム | |
| (10) … 吐出口 | (11) … フロン系反応ガス流 |

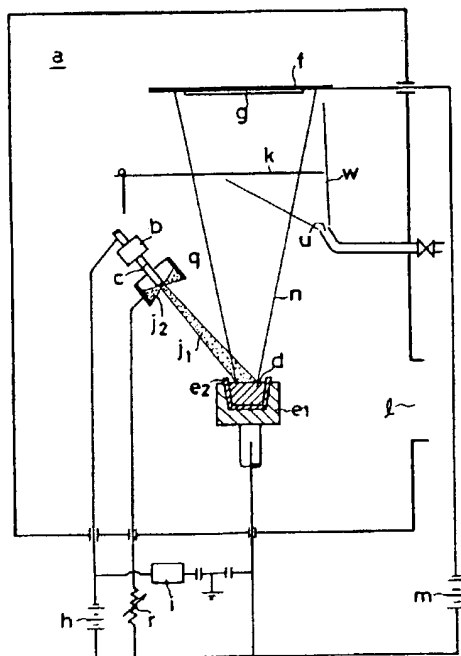
特許出願人 アルバック成膜株式会社

代理人 北村 欣一

外 3 名



第 1 図



第 2 図

